



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 86111075.7

 Int. Cl.⁴: **C 07 D 401/04**

C 07 D 231/18, A 01 N 43/56
//C07D231/44, C07D231/38

 Anmeldetag: 11.08.86

 Priorität: 21.08.85 DE 3529829

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 01.04.87 Patentblatt 87/14

 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

 Anmelder: BAYERAG
 Konzernverwaltung RP Patentabteilung
 D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

 Erfinder: Jensen-Korte, Uta, Dr.
 Geibelstrasse 9
 D-4000 Düsseldorf 1(DE)

 Erfinder: Gehring, Reinhold, Dr.
 Dasnöckel 49
 D-5600 Wuppertal 11(DE)

 Erfinder: Schallner, Otto, Dr.
 Noldeweg 22
 D-4019 Monheim(DE)

 Erfinder: Stetter, Jörg, Dr.
 Gellertweg 4
 D-5600 Wuppertal 1(DE)

 Erfinder: Wroblowsky, Heinz-Jürgen, Dr.
 Gladbacher Strasse 34
 D-4018 Langenfeld(DE)

 Erfinder: Becker, Benedikt, Dr.
 Metzkausener Strasse 14
 D-4020 Mettmann(DE)

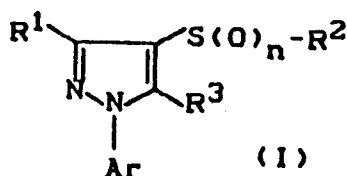
 Erfinder: Stendel, Wilhelm, Dr.
 In den Birken 55
 D-5600 Wuppertal 1(DE)

 Erfinder: Homeyer, Bernhard, Dr.
 Obere Strasse 28
 D-5090 Leverkusen 3(DE)

 Erfinder: Behrenz, Wolfgang, Dr.
 Untergründemich 14
 D-5063 Overath(DE)

 1-Arylpyrazole.

 Es wurden neue 1-Aryl-pyrazole der allgemeinen Formel



n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.
 Die neuen Verbindungen weisen überragende Eigenschaften als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere als Insektizide und Akarizide auf.

bereitgestellt, worin

R¹ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R² für Alkyl, Halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder Aryl steht,

R³ für Wasserstoff oder Halogen steht,

Ar für gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht, und

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk.
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung Er/ABc
Ia

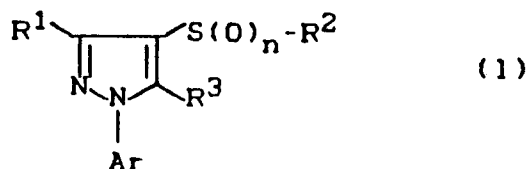
1-Arylpyrazole

Die Erfindung betrifft neue 1-Arylpyrazole, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere als Insektizide und Akarizide.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Pyrazol-Derivate, wie beispielsweise das 1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylthiomethyl-pyrazol oder das 1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylsulfonylmethyl-pyrazol insektizide, nematizide und fungizide Wirkung besitzen.

Die Wirkungshöhe bzw. Wirkungsdauer dieser Verbindungen sind jedoch, insbesondere bei bestimmten Insekten oder bei niedrigen Anwendungskonzentrationen nicht immer in allen Anwendungsbereichen völlig zufriedenstellend.

Es wurden nun neue 1-Aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I),



in welcher

5

R^1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R^2 für Alkyl, Halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder Aryl steht,

10

R^3 für Wasserstoff oder Halogen steht,

Ar für gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht,

15

und

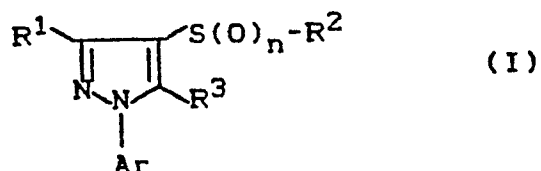
n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

20

gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen 1-Aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I),

25



30

in welcher

R^1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

35

0216102

5 R^2 für Alkyl, Halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder Aryl steht,

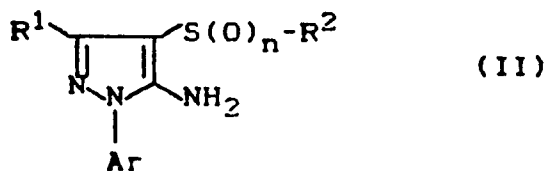
R^3 für Wasserstoff oder Halogen steht,

0 Ar für gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht,

und

5 n für eine Zahl 0,1 oder 2 steht,

erhält, wenn man 5-Amino-1-aryl-pyrazole der Formel (II),



in welcher

5 R^1 , R^2 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem anorganischen oder organischen Nitrit in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls
0 in Gegenwart einer Halogenwasserstoffsäure sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen 1-Aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 1-Aryl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) eine erheblich bessere insektizide und akarizide Wirksamkeit, als die aus dem Stand der Technik bekannten Pyrazol-Derivate, wie beispielsweise das 1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylthiomethyl-pyrazol oder das 1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylsulfonylmethyl-pyrazol, welches chemisch und wirkungsmäßig nahe-
liegende Verbindungen sind.

Die erfindungsgemäßen 1-Aryl-pyrazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R^1 für Wasserstoff, oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht,

R^2 für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl oder Phenyl mit gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges

0216102

oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

R^3 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht,

Ar für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

Cyano, Nitro, Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, außerdem jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder ein Rest $-S(O)_m-R^4$,

wobei

R^4 für Amino sowie für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht,

m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

Le A 23 917

Besonders bevorzugt sind 1-Arylpyrazole der Formel (I),
5 bei welchen

R^1 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl und
Trifluormethyl steht,

10 R^2 für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder
t-Butyl, n- oder i-Pentyl, n- oder i-Hexyl, Chlor-
methyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Fluordi-
chlormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Penta-
15 chlorethyl, Fluortetrachlorethyl, Difluortrichlor-
ethyl, Trifluordichlorethyl, Tetrafluorchlorethyl,
Heptafluorpropyl, Chlorethyl, Bromethyl, Chlorpro-
pyl, Brompropyl oder für jeweils gegebenenfalls ein-
fach bis dreifach, gleich oder verschieden substitu-
iertes Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl steht, wobei
20 als Phenylsubstituenten in Frage kommen:
Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, Methyl,
Ethyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Methyl-
sulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethoxy, Trifluor-
methylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluor-
25 methylsulfonyl,

R^3 für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht,

30 Ar für gegebenenfalls ein- bis fünffach, gleich oder
verschieden substituiertes Phenyl oder für jeweils
gegebenenfalls ein- bis vierfach gleich oder ver-
schieden substituiertes 2-Pyridyl oder 4-Pyridyl
steht, wobei als Phenyl- bzw. Pyridylsubstituenten
jeweils in Frage kommen: Cyano, Nitro, Fluor, Chlor,
35 Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-,

5 s- und t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl,
Ethoxycarbonyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl,
Dichlorfluormethyl, Difluorchlormethyl, Chlormethyl,
Dichlormethyl, Difluormethyl, Pentafluorethyl, Te-
trafluorethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluorethyl,
10 Difluordichlorethyl, Trifluordichlorethyl, Penta-
chlorethyl, Trifluormethoxy, Trichlormethoxy, Di-
chlorfluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Chlormeth-
oxy, Dichlormethoxy, Difluormethoxy, Pentafluor-
ethoxy, Tetrafluorethoxy, Trifluorchlorethoxy, Tri-
fluorethoxy, Difluordichlorethoxy, Trifluordichlor-
15 ethoxy, Pentachlorethoxy oder ein Rest $-S(O)_m-R^4$,

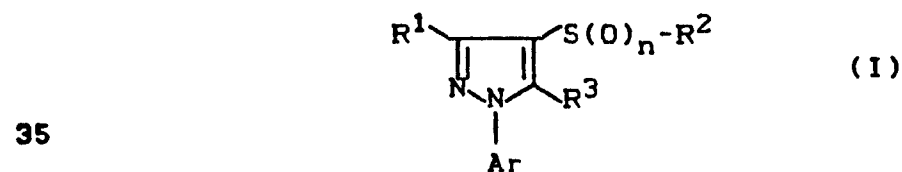
wobei

20 R^4 für Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethyl-
amino, Diethylamino, Fluordichlormethyl, Di-
fluorchlormethyl, Tetrafluorethyl, Trifluor-
chlorethyl, Trifluormethyl, Methyl oder Ethyl
steht,

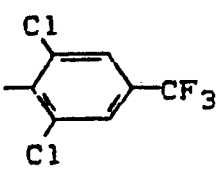
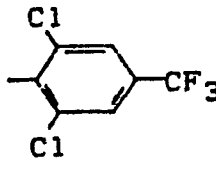
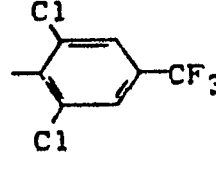
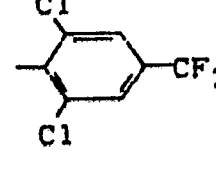
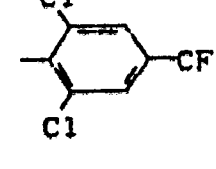
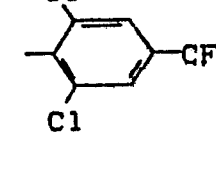
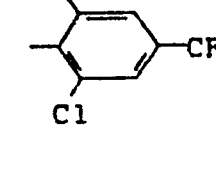
25 m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und

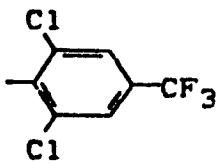
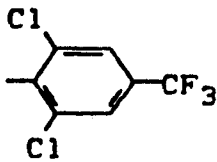
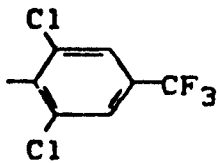
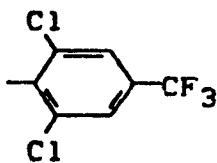
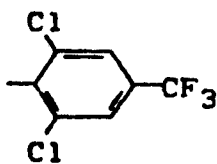
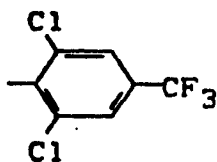
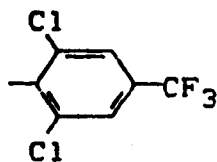
n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

30 Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbei-
spielen genannten Verbindungen die folgenden 1-Aryl-
pyrazole der allgemeinen Formel (I) genannt:

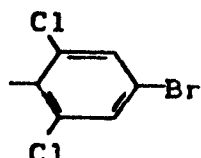
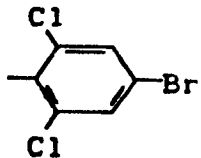
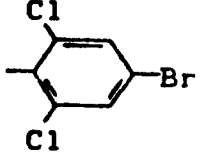
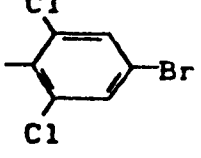
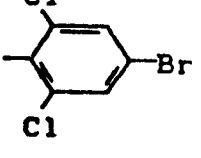
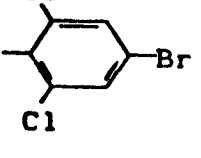
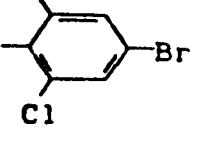


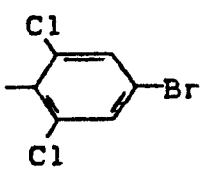
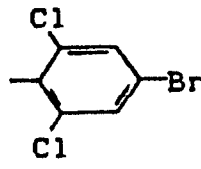
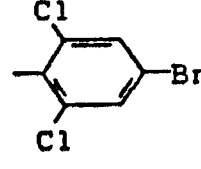
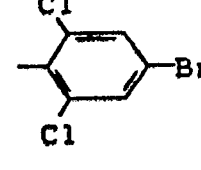
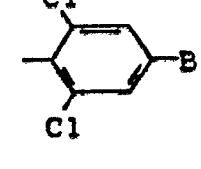
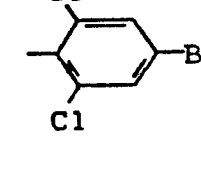
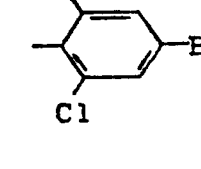
0216102

	R ¹	R ²	R ³	n	Ar
5					
	H	-CF ₂ Cl	H	0	
10	H	-CF ₂ Cl	H	1	
15	H	-CF ₂ Cl	H	2	
20	H	-CF ₂ Cl	Cl	0	
	H	-CF ₂ Cl	Cl	1	
25	H	-CF ₂ Cl	Cl	2	
30	H	-CF ₂ Cl	Br	0	
35					

	R ¹	R ²	R ³	n	Ar
5	-----				
	H	-CF ₂ Cl	Br	1	
10	H	-CF ₂ Cl	Br	2	
15	CH ₃	-CF ₂ Cl	H	0	
20	CH ₃	-CF ₂ Cl	H	1	
	CH ₃	-CF ₂ Cl	H	2	
25					
	CH ₃	-CF ₂ Cl	Cl	0	
30	CH ₃	-CF ₂ Cl	Br	0	
35					

	R ¹	R ²	R ³	n	Ar
5					
	H	-CF ₃	H	0	
10	H	-CF ₃	H	2	
15	H	-CF ₃	Cl	0	
20	H	-CF ₃	Cl	2	
25	H	-CF ₃	Br	0	
30	H	-CF ₂ Cl	H	0	
35					

	R ¹	R ²	R ³	n	Ar
5					
	H	-CF ₂ Cl	H	1	
10	H	-CF ₂ Cl	H	2	
15	H	-CF ₂ Cl	Cl	0	
20	H	-CF ₂ Cl	Cl	2	
25	H	-CF ₂ Cl	Br	2	
	CH ₃	-CF ₃	Cl	0	
30	CH ₃	-CF ₃	H	0	
35					

	R ¹	R ²	R ³	n	Ar
5	-----				
	CH ₃	-CF ₃	H	1	
10	CH ₃	-CF ₃	H	2	
15	CH ₃	-CF ₂ Cl	H	0	
20	CH ₃	-CF ₂ Cl	H	1	
	CH ₃	-CF ₂ Cl	H	2	
25	CH ₃	-CF ₂ Cl	Cl	0	
30	CH ₃	-CF ₂ Cl	Br	0	
35					

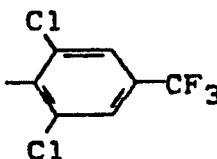
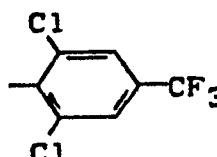
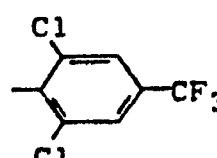
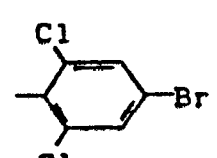
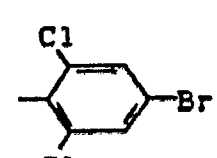
0216102

	R ¹	R ²	R ³	n	Ar
5					
	CH ₃	-CCl ₂ F	H	0	
10	CH ₃	-CCl ₂ F	H	1	
15	CH ₃	-CCl ₂ F	H	2	
20	CH ₃	-CCl ₂ F	Cl	0	
	CH ₃	-CCl ₂ F	Br	0	
25	H	H	H	0	
30	H	CH ₃	H	1	
35					

Le A 23 917

0216102

5	R ¹	R ²	R ³	n	Ar

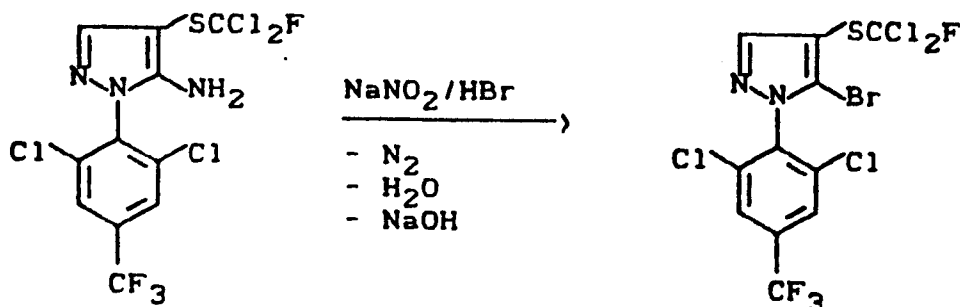
	H	CH ₃	H	2	
10	H	CH ₃	Cl	0	
15	H	CH ₃	Br	0	
20	H	CH ₃	Cl	0	
25	H	CH ₃	Br	0	

30

35

Le A 23 917

Verwendet man beispielsweise 5-Amino-4-dichlorfluor-
methylsulphenyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-
pyrazol als Ausgangsstoff und Natriumnitrit/Bromwasser-
stoffsäure als Reagenzien, so läßt sich der Reaktions-
ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das fol-
gende Formelschema darstellen:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-aryl-pyrazole
sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In die-
ser Formel (II) stehen R¹, R², Ar und n vorzugsweise für
diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der
Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel
(I) als bevorzugt für diese Substituenten und Indizes
genannt wurden.

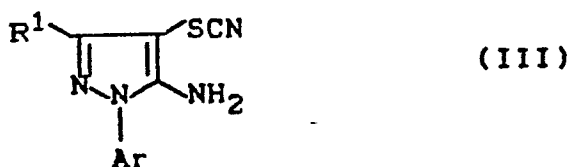
Die 5-Amino-1-aryl-pyrazole der Formel (II) sind noch
nicht bekannt. Sie sind jedoch Gegenstand der eigenen
vorgängigen deutschen Patentanmeldungen P 3 402 308
(Le A 22 853) und DE-P 3 517 843 (Le A 23 753).

Man erhält sie, wenn man

5

4-Thiocyanato-5-aminopyrazole der allgemeinen Formel (III),

10



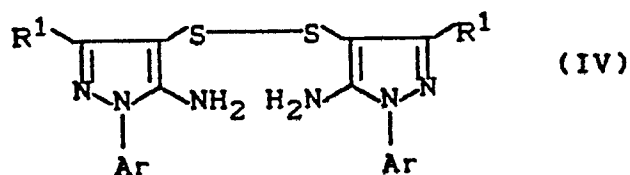
in welcher

15

R¹ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben, oder

Bis-(pyrazolyl)-disulfide der Formel (IV),

20



25

in welcher

R¹ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogeniden der Formel (V)

30



in welcher

35

0216102

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

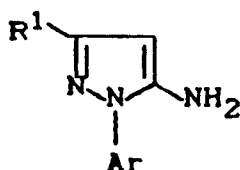
5

Hal^1 für Halogen, insbesondere für Chlor, Brom oder Iod steht,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Methanol oder Ethanol sowie
gegebenenfalls in Gegenwart eines Reduktionsmittels wie beispielsweise Natriumborhydrid oder Natriumdithionit
und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, wie
15 beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumcarbonat bei Temperaturen zwischen $20^{\circ}C$ und $90^{\circ}C$ umgesetzt, oder wenn man

4-unsubstituierte 5-Amino-pyrazole der Formel (VI)

20



(VI)

25

in welcher

R^1 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

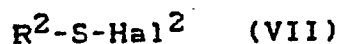
30

mit Sulfonylhalogeniden der Formel (VII),

35

Le A 23 917

0216102



5

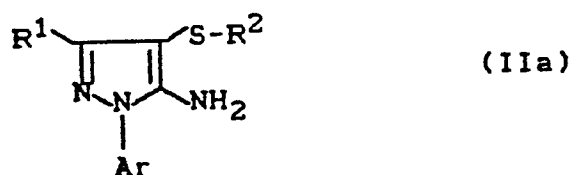
in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

10 Hal^2 für Halogen, insbesondere für Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Dichlormethan und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels wie beispielsweise Pyridin bei Temperaturen zwischen $0^\circ C$ und $50^\circ C$ umgesetzt, und gegebenenfalls anschließend die so erhältlichen 5-Aminopyrazole der Formel (IIa),

20



25

in welcher

R^1 , R^2 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Oxidationsmitteln der Formel (VIII),

30



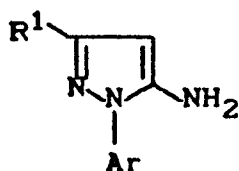
in welcher

35

R für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls
substituiertes Alkanoyl oder Aroyl, vorzugsweise für
Wasserstoff, für Acetyl, für Propionyl, für Tri-
fluoracetyl oder für gegebenenfalls substituiertes
Benzoyl wie beispielsweise 3-Chlorbenzoyl oder 4-
Nitrobenzoyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie
beispielsweise Dichlormethan, gegebenenfalls in Gegen-
wart eines Katalysators wie beispielsweise Ammoniummo-
lybdat sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebin-
demittels wie beispielsweise Natriumcarbonat oder Natri-
umbicarbonat bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C am
Schwefel der Sulfenylgruppe in 4-Position des Pyrazol-
ringes oxidiert.

Die 4-Thiocyanato-5-aminopyrazole der Formel (III) sind
teilweise bekannt (vgl. z.B. Farmaco Ed. Sci. 38,
274-282 [1983]). Man erhält sie beispielsweise, wenn man
4-unsubstituierte 5-Aminopyrazole der Formel (VI),



(VI)

in welcher

R¹ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

5

mit Ammoniumthiocyanat in Gegenwart von Brom und Essigsäure bei Temperaturen zwischen -20°C und +20°C umgesetzt.

10 Die Bis-(pyrazolyl)-disulfide der Formel (IV) sind noch nicht bekannt. Man erhält sie, wenn man die oben beschriebenen 4-Thiocyanato-5-amino-pyrazole der Formel (III) mit wässriger Salzsäure, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Ethanol bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C um-

15 setzt.

Die Halogenide der Formel (V) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

20 Die 4-unsubstituierten 5-Aminopyrazole der Formel (VI) sind teilweise bekannt (vgl. z.B. J. Org. Chem. 36, 2972-2974 [1971] oder J. Heterocyclic Chemistry 7, 345-349 [1970]; C.A. 62: 13137c).

25 Man erhält sie beispielsweise, wenn man Arylhydrazine der Formel (IX),

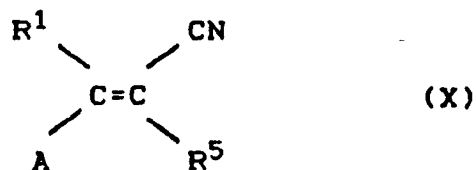


30 in welcher

Ar die oben angegebene Bedeutung hat,

35

mit Acrylnitril-derivaten der Formel (X),



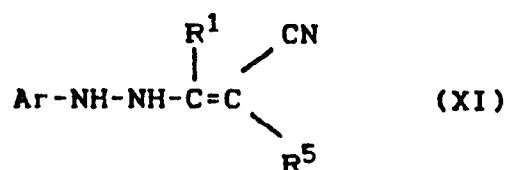
in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

R^5 für Wasserstoff oder Alkoxycarbonyl steht und

A für Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Amino oder Dialkyl-
amino steht.

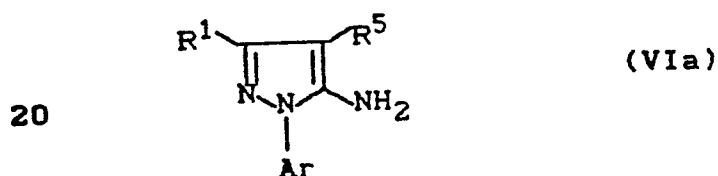
entweder zunächst in einer 1. Stufe, gegebenenfalls in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise
Ethanol oder Eisessig und gegebenenfalls in Gegenwart
eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Natrium-
acetat bei Temperaturen zwischen -20°C und $+20^{\circ}\text{C}$ umgesetzt
zu den Arylhydrazinderivaten der Formel (XI),



5 in welcher

Ar, R¹ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

10 und diese in einer 2.Stufe, gegebenenfalls in Gegenwart
eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethylengly-
kolmonoethylether bei Temperaturen zwischen +50°C und
+150°C cyclisiert, oder in einem Reaktionsschritt ohne
Isolierung der Zwischenstufe der Formel (XI), gege-
benenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie
15 beispielsweise Ethylenglykolmonoethylether bei Tempera-
turen zwischen +50°C und +150°C direkt cyclisiert zu den
5-Aminopyrazolen der Formel (VIa),



in welcher

25 R¹, R⁵ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

30

35

5 und in dem Fall, wo R^5 für Alkoxycarbonyl steht, die
Verbindungen der Formel (VIa), in allgemein üblicher Art
und Weise, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdün-
nungsmittels, wie beispielsweise Ethanol oder Isopro-
panol sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysa-
tors wie beispielsweise Bromwasserstoffsäure, bei Tempe-
10 raturen zwischen 50°C und 150°C verseift und decarboxy-
liert.

15 Die Arylhydrazine der Formel (IX) sind bekannt (vgl.
z.B. US-PS 4 127 575; US-PS 3 609 158; DE-OS 2 558 399;
J. Chem. Soc. C, 1971, 167-174) oder lassen sich nach
prinzipiell bekannten Verfahren in einfacher analoger
Weise herstellen (vgl. Houben-Weyl "Methoden der orga-
nischen Chemie" Band X, 2 S.203, Thieme Verlag Stuttgart
20 1967).

Die Acrylnitrilderivate der Formel (X) sind allgemein
bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

25 Die Sulfenylhalogenide der Formel (VII) sind allgemein
bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die Oxidationsmittel der Formel (VIII) sind ebenfalls
allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

30 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsge-
mäßigen Verfahrens kommen alle üblicherweise für derartige
Diazotierungsreaktionen üblichen Lösungsmittel in Frage.
Vorzugsweise verwendet man Halogenkohlenwasserstoffe wie
Chloroform oder Bromoform oder wässrige Säuren wie bei-
35

spielsweise Halogenwasserstoffsäuren oder Schwefelsäure,
5 wobei die Säurekomponente gleichzeitig als Reagenz
und/oder als Reaktionshilfsmittel fungiert. Bei der Ver-
wendung von Bromoform als Verdünnungsmittel erhält man
in der Regel die entsprechenden 5-Brom-pyrazole, wobei
das Bromoform gleichzeitig als Verdünnungsmittel und als
10 Reagenz fungiert.

Die entsprechende Reaktion in Gegenwart von Chloroform
als Verdünnungsmittel ergibt im allgemeinen eine Mi-
schung von 5-Chlor-pyrazolverbindungen der Formel (I)
15 und den analogen reduzierten Verbindungen der Formel (I)
die in der 5-Position des Pyrazolringes einen Wasser-
stoffrest tragen. Diese Mischungen lassen sich destil-
lativ auftrennen.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines
anorganischen oder organischen Nitrits durchgeführt. Als
solche kommen alle üblicherweise für derartige Diazotie-
rungsreaktionen üblichen Nitritverbindungen in Frage.
Besonders bevorzugt verwendet man Alkalimetallnitrite,
25 wie beispielsweise Natriumnitrit oder Alkylnitrite wie
beispielsweise t-Butylnitrit.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird gegebenenfalls in
Gegenwart einer Halogenwasserstoffsäure durchgeführt.
30 In diesem Fall erhält man als Reaktionsprodukte 1-Aryl-
pyrazole der Formel (I), bei welchen der Rest R^3 für
einen Halogenrest steht, der dem Anion der verwendeten
Halogenwasserstoffsäure entspricht. Vorzugsweise verwen-
det man jeweils wässrige Lösungen der Fluorwasserstoff-
35 säure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder
Iodwasserstoffsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen insbesondere starke Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder die oben aufgeführten Halogenwasserstoffsäuren in Frage, die in diesem Fall gleichzeitig als Reagenz und als Katalysator wirken.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels durchgeführt werden. In diesem Fall erhält man als Reaktionsprodukte 1-Aryl-pyrazole der Formel (I), bei welchen der Rest R^3 für Wasserstoff steht. Als Reduktionsmittel verwendet man in diesen Fällen besonders bevorzugt unterphosphorige Säure (H_3PO_2).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen $-30^{\circ}C$ und $+60^{\circ}C$, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen $-20^{\circ}C$ und $+40^{\circ}C$.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man pro Mol an 5-Amino-1-aryl-pyrazol der Formel (II) im allgemeinen 1,0 bis 1,8 Mol an Nitrit, gegebenenfalls 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 10,0 Mol an Halogenwasserstoffsäure, gegebenenfalls 1,0 bis 50,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 20,0 Mol an Reduktionsmittel und gegebenenfalls 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 10,0 Mol an als Reaktionshilfsmittel verwendete Mineralsäure ein.

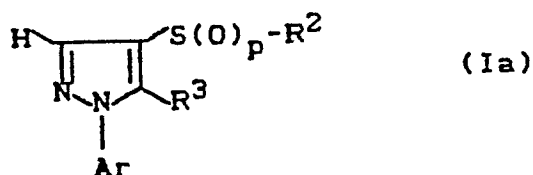
5 Dabei setzt man üblicherweise der Reaktionsmischung bestehend aus 5-Amino-1-aryl-pyrazol der Formel (II), Mineralsäure, Verdünnungsmittel und Halogenwasserstoffsäure bzw. Reduktionsmittel das Nitrit in kleinen Portionen gegebenenfalls in geeignetem Verdünnungsmittel gelöst zu.

10

Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (I) erfolgt nach üblichen Methoden z.B durch Abfiltrieren von kristallinen Produkten oder durch Extraktion mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel.
15 Die Identifizierung erfolgt durch Schmelzpunkt oder Protonen-Kernresonanz-Spektrum.

Erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (Ia),

20



25 in welcher

R^2 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben, und

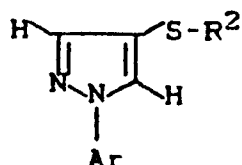
p für eine Zahl 1 oder 2 steht,

30

erhält man alternativ auch aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (Ib),

35

5



(Ib)

in welcher

10 R^2 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man in üblicher Art und Weise mit Oxidationsmitteln der Formel (VIII),

15 $R-O-OH$ (VIII)

in welcher

20 R für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkanoyl oder Aroyl, insbesondere für Wasserstoff, für Acetyl, Propionyl, Trifluoracetyl oder für gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, wie beispielsweise 3-Chlorbenzoyl oder 4-Chlorbenzoyl steht.

25 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Dichlormethan und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators wie beispielsweise Ammoniummolybdat und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels wie beispielsweise Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat bei Temperaturen zwischen $0^{\circ}C$ und $50^{\circ}C$ am Schwefel der Sulfenylgruppe in 4-Position des Pyrazolringes oxidiert (vgl. auch Herstellungsbeispiele).

35

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglich-
5 keit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von
tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnen-
tieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in For-
sten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hy-
gienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und
10 resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwick-
lungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen
gehören:

15 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Arma-
dillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophag-
us*, *Scutigera spec.*

20 Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* *immacu-
lata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*,
Periplaneta americana, *Leucophaea maderae*, *Blattella*

25 *germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* *spp.*, *Locusta*
migratoria migratorioides, *Melanoplus differentialis*,
Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricula-
ria*.

30 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* *spp.*.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*,
Pemphigus *spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus*
spp., *Linognathus* *spp.*

35 Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* *spp.*,
Damalina *spp.*

0216102

- 5 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.
- Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.
- 0 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. *Psylla* spp.
- 5 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp. *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.
- 10
- 15 Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizophorthera dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthosce-*

- lides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni,
5 Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabro-
tica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varive-
stis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Antho-
nomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus,
Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hype-
10 ra postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus
spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus,
Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides,
Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Cono-
derus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solsti-
15 tialis, Costelytra zealandica.
Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hop-
locampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa
spp.
Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles
20 spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp.,
Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp.,
Chrysomya spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyp-
pobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma
spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Os-
25 cinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Cerati-
tis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.
Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheo-
pis, Ceratophyllus spp..
30 Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus,
Latrodectus mactans.
Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp.,
Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis,
35 Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus

spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psorop-
tes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus
spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus
spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen
Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch
auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische
Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken,
Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend),
parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Feder-
linge, Flöhe.

Sie sind gegen normalsensible und resistente Arten und
Stämme, sowie gegen alle parasitierenden und nicht para-
sitierenden Entwicklungsstadien der Ektoparasiten wirk-
sam.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch
eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus. Sie
lassen sich mit besonders gutem Erfolg gegen pflanzen-
schädigende Insekten, wie beispielsweise gegen die Lar-
ven der Meerrettichblattkäfer (*Phaedon cochleariae*) so-
wie gegen pflanzenschädigende Milben, wie beispiels-
weise gegen die gemeine Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*)
einsetzen. Daneben eignen sie sich auch hervorragend zur
Bekämpfung von Bodeninsekten und lassen sich beispiels-
weise zur Bekämpfung von *Phorbia antiqua* Maden
einsetzen.

Außerdem besitzen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine
hohe Wirkung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge und
lassen sich beispielsweise zur Bekämpfung der Stuben-

fliege (*Musca domestica*), zur Bekämpfung des gemeinen
5 Kornkäfers (*Sitophilus granarius*) oder zur Bekämpfung
der Madeiraschabe (*Leucophaea maderae*) einsetzen.
Darüber hinaus lassen sich die erfindungsgemäßen Wirk-
stoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von
parasitisch lebenden Warmblüterschädlingen wie bei-
10 spielsweise gegen die Larven der Goldfliege (*Lucilia*
cuprina) oder gegen Stechfliegen (*Stomoxys calcitrans*)
einsetzen. Daneben besitzen die erfindungsgemäßen
Wirkstoffe in entsprechenden Aufwandmengen auch eine
gute fungizide Wirksamkeit und lassen sich
15 beispielsweise zur Bekämpfung von Botrytis- und
Venturia-Arten einsetzen.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen
übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspen-
20 sionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole,
Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe,
Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüll-
massen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brenn-
sätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä.,
25 sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise herge-
stellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streck-
mitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck ste-
30 henden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen,
gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven
Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermit-
teln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der
Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch
35 organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwen-

det werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage:

z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

5

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie
10 natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B.
15 Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

20 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handels-
25 üblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den In-
30 sektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

35

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren
5 handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen
Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung
mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen,
durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird,
10 ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam
sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formu-
lierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Be-
reichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwen-
15 dungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirk-
stoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen
angepaßten üblichen Weise.
20

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge
zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende
Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute
25 Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe eignen sich
auch zur Bekämpfung von Insekten, Milben, Zecken usw.
auf dem Gebiet der Tierhaltung und Viehzucht, wobei
durch die Bekämpfung der Schädlinge bessere Ergebnisse,
30 z.B. höhere Milchleistungen, höheres Gewicht, schöneres
Tierfell, längere Lebensdauer usw. erreicht werden
können.

35

Die Anwendung der erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe geschieht auf diesem Gebiet in bekannter Weise wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale bzw. äußerliche Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion sowie ferner durch das "feed-through"-Verfahren. Daneben ist auch eine Anwendung als Formkörper (Halsband, Ohrmarke) möglich.

15

20

25

30

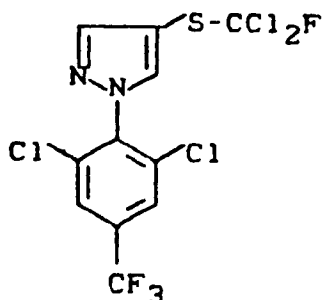
35

0.216102

Die biologische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1:

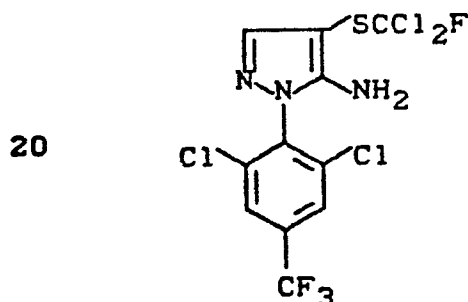


15 g (0,035 Mol) 5-Amino-4-dichlorfluormethylmercapto-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol werden in einer Mischung aus 100 ml Eisessig und 35 ml 85 %iger Phosphorsäure gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 2,9 g (0,042 Mol) Natriumnitrit in 22 ml 96 %iger Schwefelsäure versetzt. Es wird eine Stunde bei 0°C gerührt und dann bei dieser Temperatur tropfenweise mit 50 ml 50 %iger hypophosphoriger Säure versetzt. Nach beendeter Zugabe wird drei Stunden bei 0-10°C gerührt, danach mit 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonat und Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat ge-

5 trocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 14,2 g eines gelben Öls, das säulenchromatographisch mit Kieselgel als Trägermittel und Methylenchlorid als Laufmittel gereinigt wird.

10 Man erhält 5,2 g (36 % der Theorie) an 4-Dichlor-fluor-methansulphenyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 58°C.

15 Herstellung der Ausgangsverbindung



25

10 g (0,034 Mol) 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluor-methyl)-pyrazol werden in 50 ml Eisessig gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 6,1 g (0,036 Mol) Dichlorfluormethansulphenylchlorid versetzt. Die Temperatur steigt bis auf ca. 40°C an. Die Reaktionsmischung wird

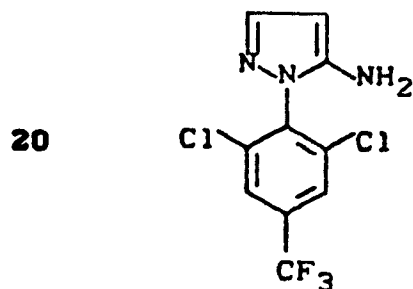
30

35

0216102

2 Stunden gerührt und danach in eine Mischung aus 200
5 ml Wasser und 50 ml Dichlormethan eingetragen. Die or-
ganische Phase wird abgetrennt, die wässrige mit zweimal
20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organi-
schen Phasen werden nacheinander mit Natriumhydrogencar-
bonat- und Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesium-
10 sulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt

Man erhält 13,6 g (94 % der Theorie) an 5-Amino-4-di-
chlorfluormethansulphenyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluor-
methyl-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 100° C-103° C.
15



25 24,5 g (0,1 Mol) 2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhy-
drazin und 20 mg Ethylendiamin-tetraessigsäure- Di-
natriumsalz (=Titriplex III) in 150 ml Methanol werden
bei Rückflußtemperatur tropfenweise mit 25 ml (27,6 g/
0,3 Mol) 2-Chlor-acrylnitril versetzt. Nach beendeter
30 Zugabe erhitzt man weitere 8 Stunden auf Rückflußtempe-
ratur, tropft dann 9 ml (0,16 Mol) 96 %ige Schwefelsäure
zu und erhitzt weitere 6 Stunden auf Rückflußtempera-
tur.

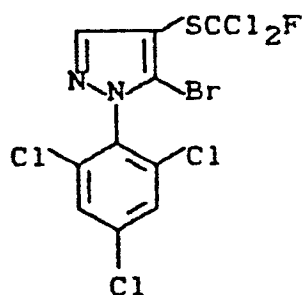
35

Le A 23 917

Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 33,5 g
(0,3 Mol) wasserfreiem Natriumcarbonat versetzt. Nach
4 Stunden entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum,
nimmt den Rückstand in 500 ml Wasser auf und rührt 10
Stunden bei Raumtemperatur. Man filtriert den ausgefal-
lenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und trock-
net im Vakuum bei 50°C.

Man erhält 28,5 g (96 % der Theorie) 5-Amino-1-(2,6-di-
chlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt
103°C-105°C.

Beispiel 2:



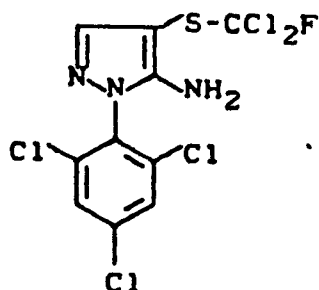
18,0 g (0,046 Mol) 5-Amino-4-dichlorfluormethylmercapto-
1-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol werden in 60 ml Tri-
brommethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 13,9 g
(0,135 Mol) tert.-Butylnitrit versetzt. Die Temperatur
steigt dabei auf 40-50°C an. Die Reaktionsmischung wird

0216102

5 vier Stunden nachgerührt, mit 200 ml Dichlormethan verdünnt und nacheinander mit Natriumhydrogencarbonat-, Natriumthiosulfat- und Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

10 Man erhält 19,0 g (91 % der Theorie) an 5-Brom-4-dichlorfluormethansulfenyl-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 118°C-122°C.

15 Herstellung der Ausgangsverbindung



25 30 g (0,114 Mol) 5-Amino-1-(2,4,6-trichlorophenyl)-pyrazol und 10 ml (0,125 Mol) wasserfreies Pyridin in 150 ml Methylenchlorid werden bei 0°C bis 5°C mit 12,6 ml (0,12 Mol) Dichlorfluormethansulfenylchlorid versetzt und 30 Minuten gerührt. Zur Aufarbeitung gibt man 100 ml Methylenchlorid zu und wäscht nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Natriumcarbonatlösung und Kochsalzlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

35

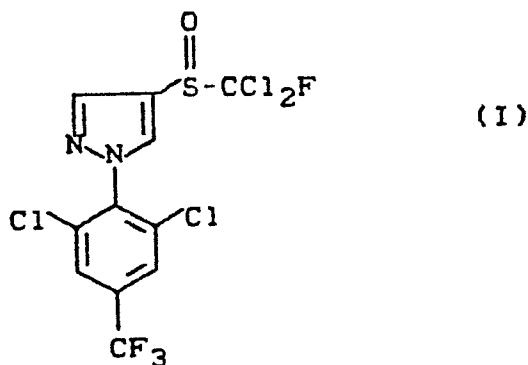
Le A 23 917

Man erhält 44,5 g (98,7 % der Theorie) an 5-Amino-4-dichlorfluormethansulfenyl-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 101°C bis 106°C.

Beispiel 3:

10

15



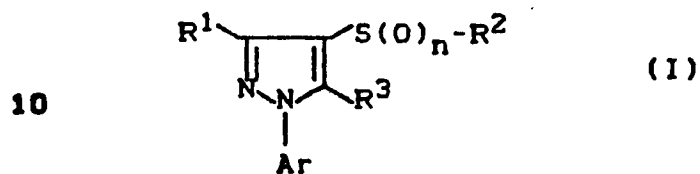
2,1 g (0,005 Mol) 4-Dichlorfluormethansulfenyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol werden in 25 ml Dichlormethan gelöst und bei ca 10°C mit 1,2 g (0,007 Mol) 90 %iger m-Chlorperbenzoesäure versetzt. Man läßt die Temperatur innerhalb von 2 Stunden auf 20°C ansteigen und arbeitet danach folgendermaßen auf: Die ausgefallene m-Chlorbenzoesäure wird abfiltriert und mit wenig Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumhydrogencarbonat-, Natriumthiosulfat- und abermals Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt.

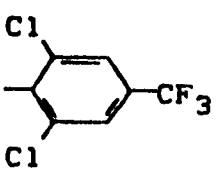
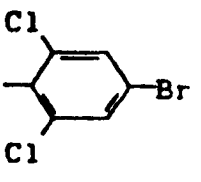
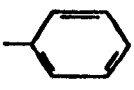
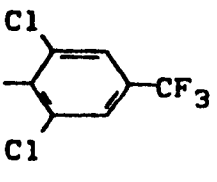
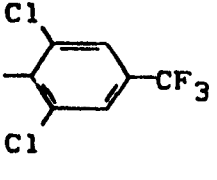
30

Man erhält 1,9 g (87 % der Theorie) an 4-Dichlorfluormethansulfinyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 144°C.

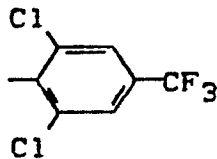
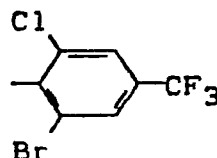
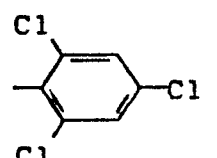
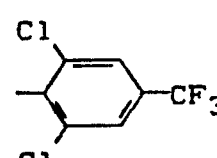
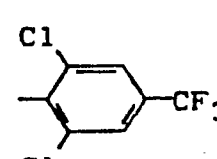
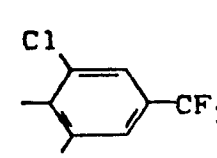
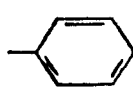
35

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden 1-Arylpyrazole der allgemeinen Formel (I):

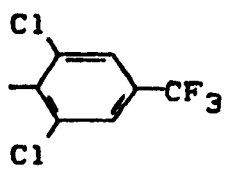
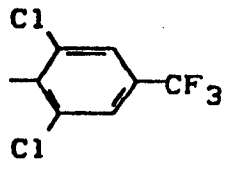
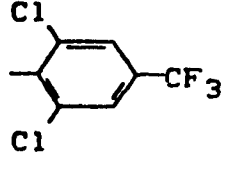
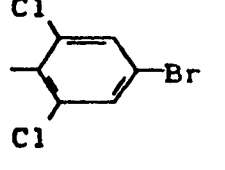
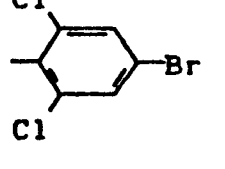


Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	physikali- sche Daten
4	H	CF ₃	H	0		n _D ²⁰ = 1,4972
5	H	CCl ₂ F	Br	0		Fp 118° C
6	H	CCl ₂ F	Cl	0		Kp 150° C / 0,13mbar
7	H	CCl ₂ F	Cl	0		Fp 172-174° C
8	H	CCl ₂ F	Br	0		Kp 145° C / 0,013mbar

0216102

5	Bsp.	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	physikali-
	Nr.						sthe Daten
10	9	H	-CCl ₂ F	Br	2		Fp 104-108° C
	10	H	-CCl ₂ F	Br	2		Fp 78-82° C
	11	H	-CCl ₂ F	H	0		n _D ²⁰ = 1,6188
20	12	H	-CF ₃	Br	0		n _D ²⁰ = 1,5200
	13	H	-CF ₃	Br	2		Fp 90-91° C
30	14	CH ₃	-CCl ₂ F	H	0		¹ H-NMR*) 7,81 ppm
	15	CH ₃	-CCl ₂ F	H	0		¹ H-NMR*) 8,1 ppm

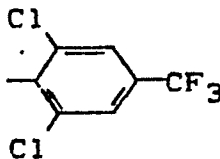
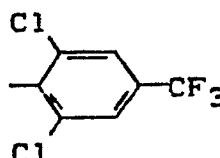
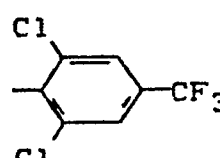
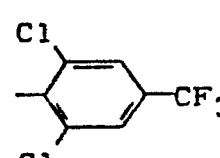
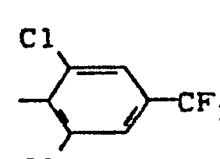
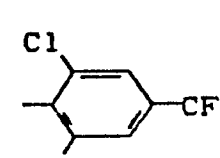
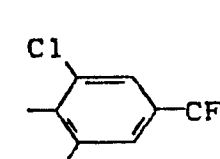
Le A 23 917

Bsp. 5	Nr.	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	physikali-
							sche Daten
10	16	CH ₃	-CCl ₂ F	Br	0		Fp 60-62° C
	17	CH ₃	-CF ₃	Br	0		Fp 68-70° C
	18	CH ₃	-CF ₃	H	0		¹ H-NMR*) 7,76 ppm
20	19	H	-CF ₂ Cl	Br	0		Fp 99-102° C
25	20	H	-CCl ₂ F	Br	0		Fp 115-118° C

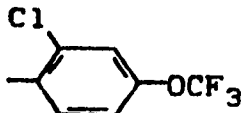
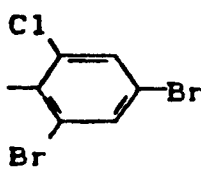
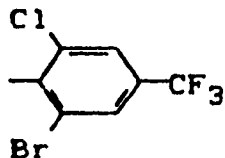
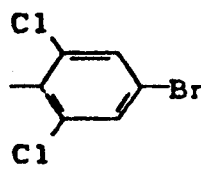
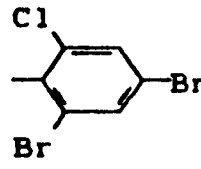
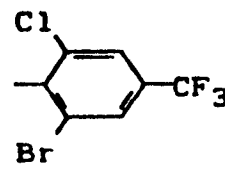
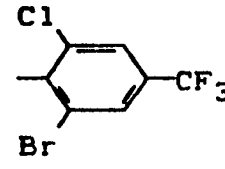
30 *) Die ¹H-NMR-Spektren wurden in CDCl₃ mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Angegeben ist die chemische Verschiebung (als τ -Wert) des Wasserstoffatoms in 5-Stellung des Pyrazolringes

35

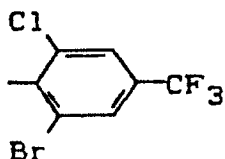
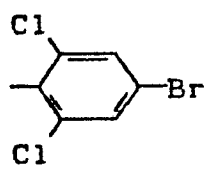
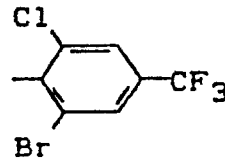
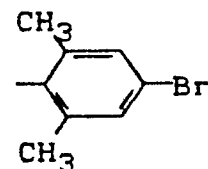
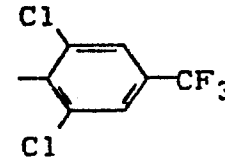
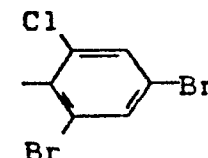
0216102

5	Bsp.	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	physikali-
	Nr.						sche Daten
10	21	CH ₃	-CCl ₂ F	Cl	0		Fp 63° C
	22	CH ₃	-CF ₃	Cl	0		Fp 59° C
	23	CH ₃	-CF ₃	H	1		Fp 81° C
	24	CH ₃	-CCl ₂ F	H	1		Fp 100° C
25	25	CH ₃	-CF ₃	Br	2		Fp 84- 86° C
	26	CH ₃	-CCl ₂ F	H	2		Fp 88- 91° C
30	27	H	-CF ₃	Br	1		Fp 94 102° C
35							

Le A 23 917

Bsp. 5	Nr.	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	physikali- sche Daten
10	28	H	-CF ₃	Br	0		n _D ²⁰ = 1,5010
	29	H	-CCl ₂ F	Br	2		Fp 125- 130° C
	30	H	-CCl ₂ F	H	0		zähes Öl
20	31	H	-CCl ₂ F	Br	1		Fp 113 122° C
	32	H	-CCl ₂ F	Br	1		Fp 148 153° C
30	33	H	-CCl ₂ F	Br	2		Fp 97 110° C
	34	H	-CCl ₂ F	Br	0		Kp 180° C/ 0,05 mbar

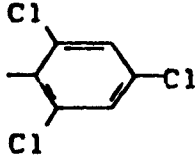
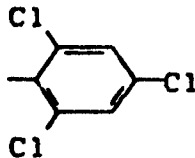
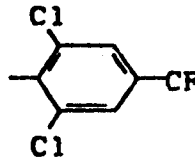
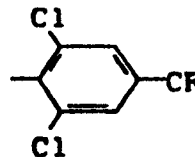
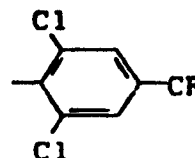
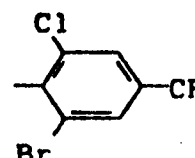
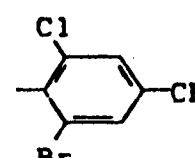
0216102

5	Bsp.	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	physikali- sche Daten
	Nr.						
10	35	H	-CCl ₂ F	Cl	0		Fp 183 185° C
	36	H	-CCl ₂ F	Br	2		Fp 114 122° C
	37	H	-CCl ₂ F	Br	1		Fp 122 134° C
	38	H	-CCl ₂ F	Br	0		Fp 87- 92° C
	39	H	-CH ₃	Br	2		Fp 130- 132° C
30	40	CH ₃	-CF ₃	Br	0		Fp 101- 102° C

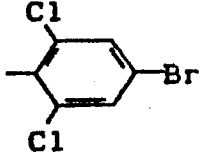
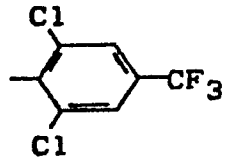
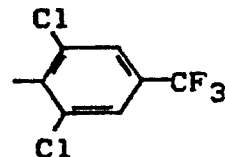
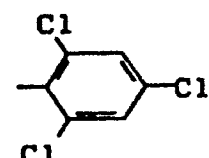
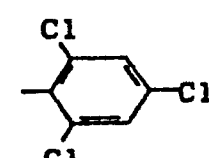
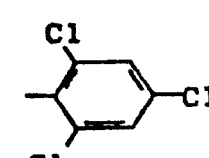
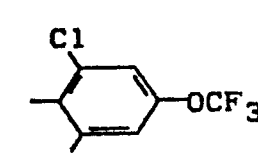
35

Le A 23 917

0216102

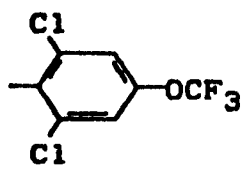
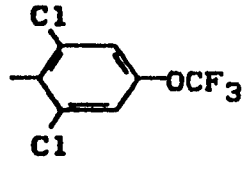
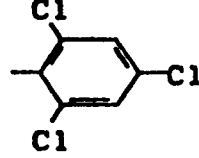
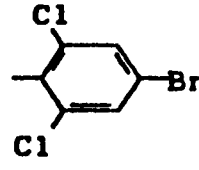
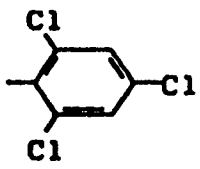
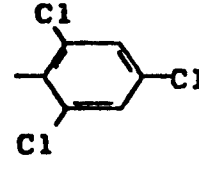
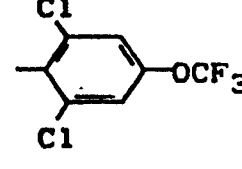
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	physikali- sche Daten
10						
41	C ₂ H ₅	-CCl ₂ F	Br	0		¹ H-NMR: τ=7,49ppm
42	C ₂ H ₅	-CF ₃	Br	0		¹ H-NMR: τ=7,48ppm
15						
43	H	-CCl ₂ F	Br	0		Fp: 44-46° C
20						
44	CH ₃	-CCl ₂ F	Br	1		Fp: 104-7° C
25						
45	CH ₃	-CF ₃	Br	1		Fp: 104° C
30						
46	CH ₃	-CF ₃	H	2		Fp: 68-72° C
35						
47	CH ₃	-CCl ₂ F	Br	0		Fp: 35-40° C
48	CH ₃	-CF ₃	Br	0		Fp: 66-67° C

Le A 23 917

5	Bsp.	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	physikali- sche Daten
	Nr.						
10	49	CH ₃	-CF ₃	Br	0		Fp: 96-97° C
	50	CH ₃	-CClF ₂	Br	0		Fp: 57-9° C
	51	CH ₃	-CCl ₂ F	Br	0		Fp: 77-83° C
	52	CH ₃	-CF ₃	Br	0		Fp: 83-85° C
	53	CH ₃	-CCl ₂ F	Br	0		Fp: 83-85° C
	54	CH ₃	-CClF ₂	Br	0		Fp: 57-9° C
35	55	CH ₃	-CF ₃	Br	0		Fp: 48-50° C

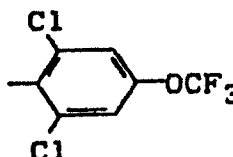
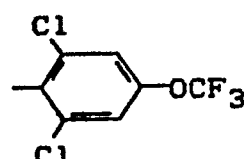
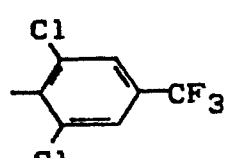
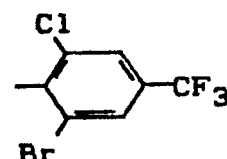
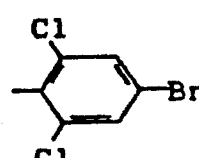
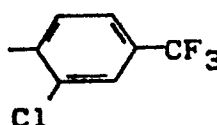
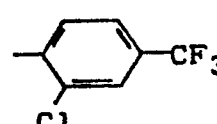
0216102

5	Bsp.					physikali-	
	Nr.	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	sche Daten

10	56	CH ₃	-CCl ₂ F	Br	0		Fp: 85-7° C
	57	CH ₃	-CClF ₂	Br	0		Fp: 63-4° C
	58	CH ₃	-CF ₃	Br	2		Fp: 104-06° C
20	59	CH ₃	-CCl ₂ F	Br	0		Fp: 85-7° C
	60	CH ₃	-CCl ₂ F	Br	2		¹ H-NMR (CDCl ₃): δ 2.56 (s, 3H), δ 7.50 (m, 2H)
30	61	CH ₃	-CClF ₂	Br	2		Fp: 81-3° C
	62	CH ₃	-CF ₃	Br	2		Fp: 74-6° C

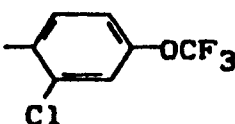
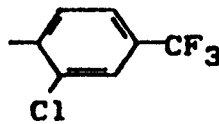
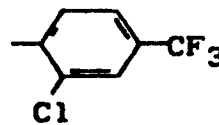
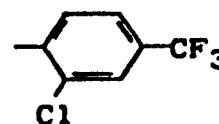
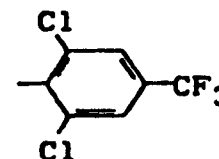
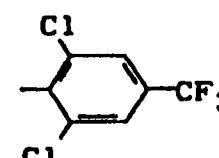
Le A 23 917

Bsp.							physikali-
5	Nr.	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	sche Daten

10	63	CH ₃	-CCl ₂ F	Br	2		<u>¹H-NMR (CDCl₃):</u> δ 2.60 (s, 3H) δ 7.37 (m, 2H)
	64	CH ₃	-CClF ₂	Br	2		Fp: 88-90° C
15	65	CH ₃	-CClF ₂	Br	2		Fp: 77-9° C
20	66	CH ₃	-CClF ₂	Br	0		Fp: 74-75° C
25	67	CH ₃	-CCl ₂ F	Br	0		Fp: 70-1° C
30	68	CH ₃	-CClF ₂	Br	0		Fp: 61-2° C
	69	CH ₃	-CClF ₂	Br	0		<u>Fp: 40-50° C</u> <u>¹H-NMR (CDCl₃)</u> δ 2.47 (s, 3H)
35							

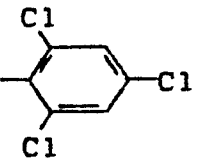
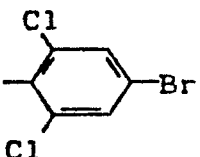
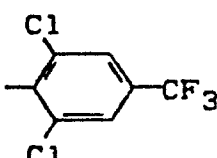
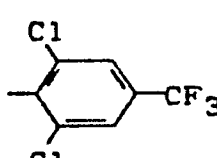
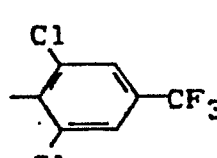
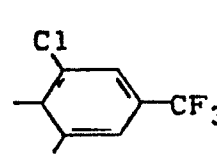
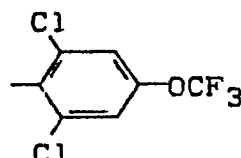
0216102

Bsp.						physikali-	
5	Nr	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	sche Daten

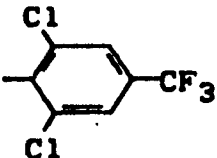
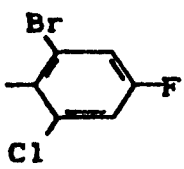
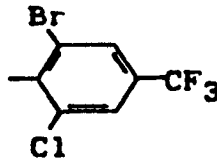
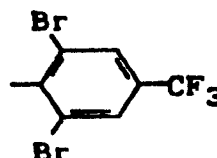
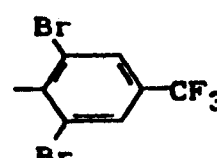
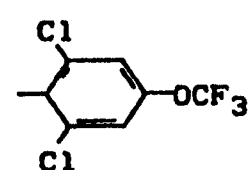
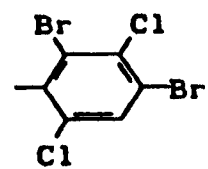
10	70	CH ₃	-CF ₃	Br	0		Fp: 40-45° C ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ 2.45 (3H, s)
	71	CH ₃	-CCl ₂ F	H	0		¹ H-NMR (CDCl ₃) δ 2.48 (s, 3H) δ 7.68 (d.v.d, 1H) δ 8.85 (d.v.d, 2H) δ 8.29 (s, 1H)
20	72	CH ₃	-CClF ₂	H	0		¹ H-NMR (CDCl ₃) δ 2.42 (s, 3H) δ 7.69 (d.v.d, 1H) δ 7.84 (2H) δ 7,25 (s, 1H)
	73	CH ₃	-CF ₃	H	0		¹ H-NMR (CDCl ₃) δ 2.43 (s, 3H) δ 7.67 (d.v.d, 1H) δ 7.82 (m, 2H) δ 8,24 (s, 1H)
30	74	H	-CCl ₂ F	Br	0		¹ H-NMR (CDCl ₃) δ 8.04 (s, 1H)
35	75	H	-CCl ₂ F	H	2		Fp: 145-155° C

Le A 23 917

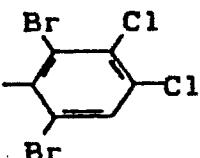
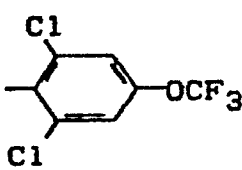
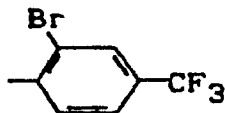
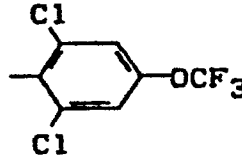
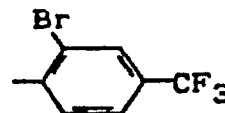
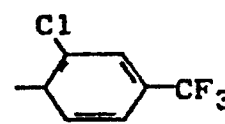
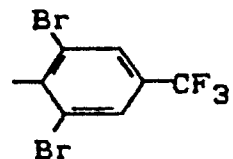
0216102

5	Bsp.						physikali-	
	Nr	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	sche Daten	
10	76	H	-CF ₃	Br	0		Fp: 75-78° C	
	77	H	-CF ₃	Br	0		Fp: 62-66° C	
	78	H	-CCl ₂ F	Br	1		Fp: 125-28° C	
20	79	H	-CClF ₂	H	0		¹ H-NMR (CDCl ₃) δ 7.87 (s, 1H) δ 7.98 (s, 1H)	
	80	H	-CF ₃	H	1		Fp: 102-03° C	
	81	H	-CClF ₂	H	1		Fp: 126-27° C	
30	82	H	-CF ₃	Br	0		n _D ²⁰ : 1,5090	

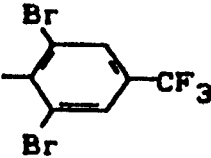
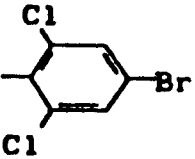
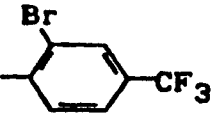
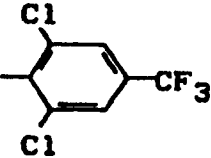
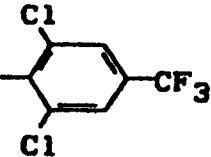
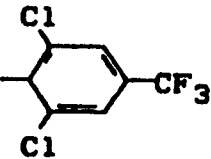
Le A 23 917

5	Bsp.	Nr	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	physikali- sche Daten
10		83	H	-CF ₃	H	2		Fp: 108-09° C
		84	H	-CCl ₂ F	Br	0		¹ H-NMR (CDCl ₃) δ 7.98 (s, 1H)
15		85	H	-CF ₂ Cl	Br	0		¹ H-NMR (CDCl ₃) δ 8.03 (s, 1H)
20		86	H	-CClF ₂	Br	0		Kp: 175° C/0,05 mbar
		87	H	-CClF ₂	Br	2		Fp: 90-100° C
30		88	H	-CClF ₂	Br	0		Kp: 160° C/0,01 mbar
		89	H	-CCl ₂ F	Br	0		Fp: 124-27° C
35								

Le A 23 917

Bsp. 5	Nr	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	physikali- sche Daten
10	90	H	-CCl ₂ F	Br	0		Fp: 116-20° C
	91	H	-CCl ₂ F	Br	2		Fp: 57-61° C
	92	H	-CCl ₂ F	Br	1		Fp: 110-120° C
20	93	H	-CClF ₂	Br	1		Fp: 92-95° C
	94	H	-CCl ₂ F	Br	2		<u>¹H-NMR (CDCl₂)</u> δ 8.25 (s, 1H)
	95	H	-CCl ₂ F	Br	0		Kp: 150° C/0,02 mbar
30	96	H	-CF ₃	H	0		<u>¹H-NMR (CDCl₃)</u> δ 7.76 (d, 1H) δ 7.88 (d, 3H)

0216102

Bsp. Nr	R ¹	R ²	R ³	n	Ar	physikali- sche Daten
10	97	H	-CCl ₂ F	H	0	 Fp: 69-71° C
15	98	H	-CF ₂ Cl	Br	2	 Fp: 90-39° C
	99	H	-CF ₂ Cl	H	0	 Kp: 140° C/0,01 mbar
20	100	H		Br	2	 Fp: 164-67° C
25	101	H	-CH ₃	H	0	 n _D ²⁰ : 1,5525
30	102	CH ₃	-CH ₃	H	0	 n _D ²⁰ : 1,5519

35

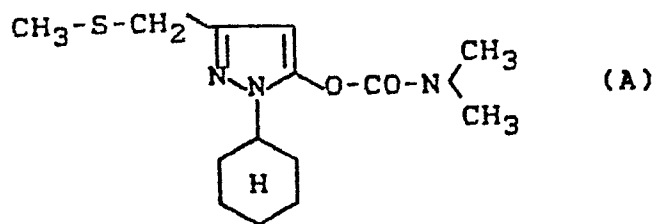
Le A 23 917

Anwendungsbeispiele:

5

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurden die nachstehend aufgeführten Verbindungen als Vergleichsubstanzen eingesetzt:

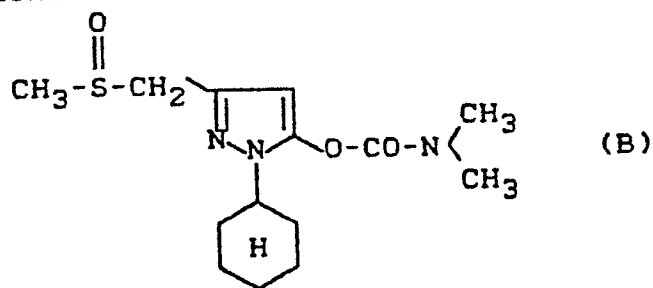
10



15

1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylthiomethyl-pyrazol
(bekannt aus DE-OS 2 839 270)

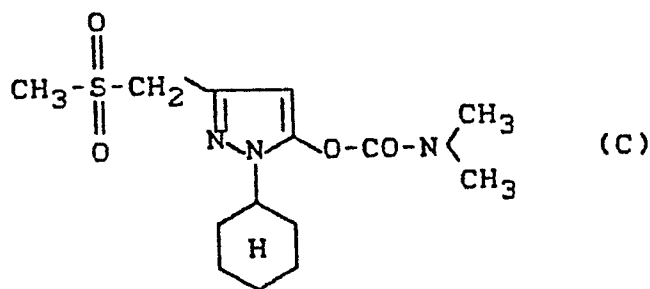
20



25

1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylsulfinylmethyl-pyrazol
(bekannt aus DE-OS 2 839 270)

30



35

1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylsulfonylmethyl-pyrazol (bekannt aus DE-OS 2 839 270)

Beispiel A

5

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

25

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 1, 5, 7, 11, 14, 16, 4, 28, 12, 18, 17, 40, 27, 13, 39, 37, 10, 36, 29, 2, 19, 34, 20, 35, 46.

30

35

Beispiel B

5

Tetranychus-Test (resistent) —

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglyglykoether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der ange-
gebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge
Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf
15 die gewünschte Konzentration.

20

Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen
Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnen-
spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden
durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten
Konzentration behandelt.

25

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt.
Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet
wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet
wurden.

30

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen
der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegen-
über dem Stand der Technik: 1, 5, 14, 38, 2, 34, 10, 20,
36.

35

Beispiel C

5

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten

Testinsekt: *Phorbia antiqua*-Maden (im Boden)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

10

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in Töpfe und läßt diese bei Raumtemperatur stehen.

20

25

Nach 24 Stunden werden die Testtiere in den behandelten Boden gegeben und nach weiteren 2 bis 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der toten und lebenden Testinsekten in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100 %, wenn alle Testinsekten abgetötet worden sind, er ist 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

30

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 14, 16.

35

Le A 23 917

Beispiel D

5

LT₁₀₀-Test für Dipteren

Testtiere: Musca domestica

Zahl der Testtiere: 25

10

Lösungsmittel: Aceton

15

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten geringeren Konzentrationen verdünnt.

20

2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m³ Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

25

Der Zustand der Testtiere wird laufend kontrolliert. Es wird diejenige Zeit ermittelt, welche für einen 100 %igen knock down-Effekt notwendig ist.

30

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 8, 14, 16, 46, 79, 83, 102, 17, 18, 22, 21, 24, 45, 25, 48, 50, 55, 56, 65, 66, 70, 71, 73, 12, 13, 4, 74, 27, 81, 82, 34, 30, 85, 88, 95, 97, 99, 101, 80, 96, 23.

35

Le A 23 917

Beispiel E

5

LD₁₀₀-Test

Testtiere: Sitophilus granarius

Zahl der Testtiere: 25

10

Lösungsmittel: Aceton

15

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt.

20

2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

25

30

Der Zustand der Testtiere wird 3 Tage nach Ansetzen der Versuche kontrolliert. Bestimmt wird die Abtötung in %. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Testtiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Testtiere abgetötet wurden.

35

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 7, 8, 11, 14, 16, 49, 79, 83, 102, 17, 18, 22, 21, 23, 24, 45, 25, 46, 48, 50, 55, 56, 59, 62, 65, 66, 70, 71, 73, 12, 13, 4, 74, 27, 81, 82, 9, 10, 33, 34, 37, 30, 85, 88, 95, 97, 99, 101, 80, 96.

Le A 23 917

Beispiel F

5

LD₁₀₀-Test

Testtiere: Leucophaea maderae

Zahl der Testtiere: 25

10

Lösungsmittel: Aceton

15

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt.

20

2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

25

30

Der Zustand der Testtiere wird 3 Tage nach Ansetzen der Versuche kontrolliert. Bestimmt wird die Abtötung in %. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Testtiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Testtiere abgetötet wurden.

35

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 8, 14, 46, 79, 83, 102.

Beispiel G

5

Test mit *Lucilia cuprina* res.-Larven
(OP-res. Goondiwindi-Stamm)

10

Emulgator: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

15

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben
Gewichtsteilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Gemisch-
es und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Was-
ser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

20

Etwa 20 *Lucilia cuprina* res.-Larven werden in ein Test-
röhrchen gebracht, welches ca. 1 cm³ Pferdefleisch und
0,5 ml der Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 Stunden
wird der Abtötungsgrad bestimmt.

25

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen
der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber
dem Stand der Technik: 1, 8, 14.

30

35

Beispiel H

5

Test mit parasitierenden, adulten Stechfliegen
(Stomoxys calcitrans)

10 Lösungsmittel: Cremophor

15 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man die betreffende aktive Substanz mit dem
angegebenen Lösungsmittel im Verhältnis 1:2 und verdünnt
das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die ge-
wünschte Konzentration.

20 10 adulte Stechfliegen (Stomoxys calcitrans) werden in
Petrischalen, die Sandwiches enthalten, die einen Tag
vor Versuchsbeginn mit 1 ml der zu testenden Wirkstoff-
zubereitung durchtränkt wurden, gebracht. Nach 3 Stunden
wird der Abtötungsgrad in Prozent bestimmt, wobei 100 %
bedeuten, daß alle und 0 %, daß keine Fliege abgetötet
worden sind .

25 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen
der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber
dem Stand der Technik: 1 und 7.

30

35

Beispiel I

LD₁₀₀-Test

Testtiere: *Blatella germanica*

Lösungsmittel: Aceton

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiteren Lösungsmittel auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt.

2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befinden sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man etwa 10 Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

Der Zustand der Testtiere wird 3 Tage nach Ansetzen der Versuche kontrolliert. Bestimmt wird die Abtötung in %.

Hierbei zeigen beispielsweise die Wirkstoffe aus folgenden Beispielen bei einer Wirkstoffkonzentration von höchstens 0,2 % in der Testlösung eine 100 %ige Abtötung:

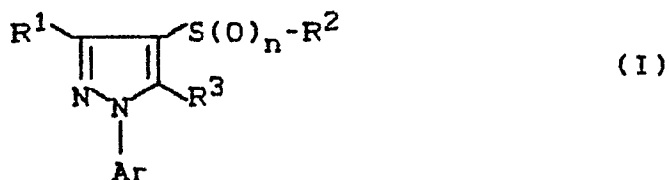
18, 22, 21, 23, 45, 25, 46, 48, 50, 55, 62, 65, 66, 71, 73, 12, 4, 74, 27, 79, 82, 83, 34, 30, 85, 88, 95, 97, 99, 101, 102, 80, 96.

Patentansprüche

5

1. 1-Aryl-pyrazole der allgemeinen Formel

10



in welcher

15

R^1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R^2 für Alkyl, Halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder Aryl steht,

20

R^3 für Wasserstoff oder Halogen steht,

Ar für gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht,

25

und

n für eine Zahl 0,1 oder 2 steht.

30

35

2. 1-Aryl-pyrazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß

R¹ für Wasserstoff, oder für jeweils
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder
Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder
verschiedenen Halogenatomen steht,

R² für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl
oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlen-
stoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 17 gleichen
oder verschiedenen Halogenatomen steht oder für
jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach,
gleich oder verschieden substituiertes Phenyl-
alkyl oder Phenyl mit gegebenenfalls 1 bis
4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder
verzweigten Alkylteil steht, wobei als Phenyl-
substituenten jeweils in Frage kommen:
Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges
oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio,
Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl,
Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogen-
alkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl
mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den
einzelnen Alkylteilen und gegebenenfalls 1 bis
9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Iod
steht,

Ar für gegebenenfalls einfach oder mehrfach,
5 gleich oder verschieden substituiertes Phenyl,
2-Pyridyl, 3-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht, wobei
als Substituenten jeweils in Frage kommen:
Cyano, Nitro, Halogen, jeweils geradkettiges
oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy oder Alkoxy-
10 carbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
außerdem jeweils geradkettiges oder verzweigtes
Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1
bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen
oder verschiedenen Halogenatomen oder ein Rest
15 $-S(O)_m-R^4$,

wobei

R^4 für Amino sowie für jeweils geradkettiges oder
verzweigtes Alkyl, Alkylamino, Dialkylamino oder
20 Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall
des Halogenalkyl mit 1 bis 9 gleichen oder
verschiedenen Halogenatomen steht,

25 m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

3. 1-Aryl-pyrazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1,
30 dadurch gekennzeichnet, daß

R^1 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder
i-Propyl und Trifluormethyl steht,

35

0216102

5 R^2 für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-,
 s- oder t-Butyl, n- oder i-Pentyl, n- oder
 i-Hexyl, Chlormethyl, Difluormethyl, Difluor-
 chlormethyl, Fluordichlormethyl, Trifluor-
 methyl, Pentafluorethyl, Pentachlorethyl,
10 Fluortetrachlorethyl, Difluortrichlorethyl,
 Trifluordichlorethyl, Tetrafluorchlorethyl,
 Heptafluorpropyl, Chlorethyl, Bromethyl,
 Chlorpropyl, Brompropyl oder für jeweils
 gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich
15 oder verschieden substituiertes Phenyl, Benzyl
 oder Phenylethyl steht, wobei als Phenylsubsti-
 tuenten in Frage kommen: Fluor, Chlor, Brom,
 Iod, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy,
 Methylthio, Trifluormethyl, Methylsulfinyl,
20 Methylsulfonyl, Trifluormethoxy, Trifluor-
 methylthio, Trifluormethylsulfinyl oder
 Trifluormethylsulfonyl,

R^3 für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht,

25 Ar für gegebenenfalls ein- bis fünffach, gleich
 oder verschieden substituiertes Phenyl oder für
 jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach gleich
 oder verschieden substituiertes 2-Pyridyl oder
30 4-Pyridyl steht, wobei als Phenyl- bzw.
 Pyridylsubstituenten jeweils in Frage kommen:
 Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl,
 Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, s- und t-Butyl,

5 Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycar-
bonyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Dichlor-
fluormethyl, Difluorchlormethyl, Chlormethyl,
Dichlormethyl, Difluormethyl, Pentafluorethyl,
Tetrafluorethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluor-
10 ethyl, Difluordichlorethyl, Trifluordichlor-
ethyl, Pentachlorethyl, Trifluormethoxy,
Trichlormethoxy, Dichlorfluormethoxy, Difluor-
chlormethoxy, Chlormethoxy, Dichlormethoxy,
Difluormethoxy, Pentafluorethoxy, Tetrafluor-
ethoxy, Trifluorchlorethoxy, Trifluorethoxy,
15 Difluordichlorethoxy, Trifluordichlorethoxy,
Pentachlorethoxy oder ein Rest $-S(O)_m-R^4$,

wobei

20 R^4 für Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethyl-
amino, Diethylamino, Fluordichlormethyl,
Difluorchlormethyl, Tetrafluorethyl, Trifluor-
chlorethyl, Trifluormethyl, Methyl oder Ethyl
steht,

25

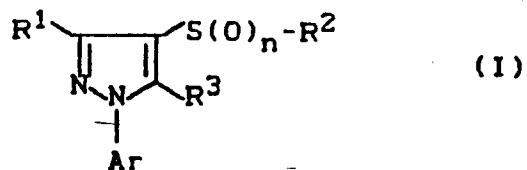
m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

30 4. Verfahren zur Herstellung von 1-Aryl-pyrazolen der
allgemeinen Formel

35

5



in welcher

10

R^1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R^2 für Alkyl, Halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder Aryl steht,

15

R^3 für Wasserstoff oder Halogen steht,

20

Ar für gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht,

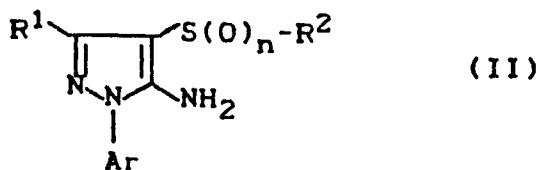
und

25

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man 5-Amino-1-aryl-pyrazole der Formel (II),

30



35

in welcher

5

R^1 , R^2 , Ar und n die oben angegebene Bedeutung haben,

10

mit einem anorganischen oder organischen Nitrit in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Halogenwasserstoffsäure sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

15

5. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 1-Aryl-pyrazol der Formel (I).

20

6. Insektizide und akarizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 1-Aryl-pyrazol der Formel (I).

25

7. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren und/oder Nematoden,

30

dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Aryl-pyrazole der Formel (I) auf Insekten und/oder Spinnentiere und/oder Nematoden und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.

8. Verwendung von 1-Aryl-pyrazolen der Formel (I) zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren und/oder Nematoden.

35

0216102

- 5 9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbe-
kämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man
1-Aryl-pyrazole der Formel (I) mit Streckmitteln
und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

10

15

20

25

30

35

Le A 23 917



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 1075

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	EP-A-0 138 527 (NIPPON KAYAKU K.K.) * Tabelle II, Verbindungen Nr. 144-146 *	1-3	C 07 D 401/04 C 07 D 231/18 A 01 N 43/56 C 07 D 231/44 C 07 D 231/38
X	EP-A-0 025 859 (BASF AG) * Beispiele *	4	
X	EP-A-0 151 866 (ELI LILLY AND CO.) * Seite 9, Zeile 1 - Seite 10, Zeile 26, Beispiele 1B, 2B, 3B *	4	
A	GB-A-2 073 172 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ) * Ansprüche 1, 9, 10 *	1,5-9	
A	DE-A-2 409 753 (BASF AG) * Anspruch 1 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 07 D 401/00 C 07 D 231/00 A 01 N 43/00
A, D	DE-A-2 839 270 (BAYER AG)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
BERLIN Recherchenort		28-11-1986 Abschlußdatum der Recherche	VAN AMSTERDAM L. J. P. Prüfer
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			